

## 液晶相溶性粒子、その製造方法、および液晶素子

### BACKGROUND OF THE INVENTION

#### Field of the Invention

本発明は、電気光学応答に対し、駆動電圧の振幅のほか周波数依存性を有する高速度応答液晶素子、およびこの液晶素子における液晶にドーピングするための液晶相溶性粒子ならびにその製造方法に関するものである。

#### Description of the Related Art

液晶を用いた電気光学素子または表示素子においては、液晶セルに液晶を充填して用いる。ネマティック液晶を用いた液晶セルは、主としてマトリクス表示液晶ディスプレイ（以下、「LCDs」と称する場合がある。）として、コンピュータ用モニター、テレビおよび携帯電話などのモバイル機器の表示として、広く用いられている。

しかしながら、ネマティック液晶を用いたLCDs（以下、「NLCDS」と称する場合がある。）は、時定数が12ミリ秒～200ミリ秒と長く、応答速度が遅いため、十分な動画表示対応ができないという問題がある。

液晶素子の電気光学応答を高速化する方法として、①強誘電性液晶、②ネマティックベントモード、③フレクソ電気効果、④二周波駆動などの方式（M. Schadt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89 (1982) 77参照）を用いることが試みられている。強誘電性液晶、ネマティックベントモード、フレクソ電気効果等は、駆動電圧の振幅またはその振幅の平均値のみに依存し、周波数には依存しない。また、二周波駆動などの方式は、周波数に依存する。

高速応答のLCDsとして、強誘電性液晶は、「次世代液晶ディスプレイ」小林駿介編著、共立出版、2002年9月、第4章および第8章に記載されるように、小林駿介らによる無欠陥高分子安定強誘電性液晶素子が高速度応答で実用性に優れていることが明らかになっている。しかしながら、ネマティックベントモードやフレクソ電気効果は、未だ実用化されていない。

また、二周波駆動方式は、液晶の混合物により電気光学特性に周波数依存性を持たせる方式であるが、使用できる液晶物質が制限されるため、周波数の範囲を自由に選択できない、動作電圧が高い、オン・オフの周波数依存性が逆であるなどの点で実用化には至っていない。

本発明者らは、上記課題を解決する方法として、周波数変調方式の駆動を可能とすれば、印加電界（電圧）の周波数を切り換えることにより高速の電気光学応答を得ることができる点に着目した。この方式によれば、従来通りの方法

で印加電界振幅を変えることにより電気光学応答のコントラスト比を連続的に変えることもでき、そのうえ、それと平行して、このような周波数変調方式の液晶素子のアクティブマトリクス方式による駆動が可能となる。

一方、周波数変調応答を示すNLCDSは小林駿介らによりすでに報告されている(H. Yoshikawa et al, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) L1315およびY. Shiraishi et al, Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 2845)。しかしながら、この文献にはパラジウムナノ粒子のみが用いられており、この系では周波数変調範囲が10ヘルツから100ヘルツと限定されるため、応用性および実用性の範囲が限られてしまう。

以上より、印加電界の周波数を切り換えることにより、高速の電気光学応答のオン・オフを制御することを可能にし、さらには周波数変調範囲を数ヘルツから数十キロヘルツ以上まで自由に変えることのできる周波数変調方式の液晶素子の提供が望まれている。

#### SUMMARY OF THE INVENTION

本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、動作モード方式は、従来から各種用いられている方式はそのまま、液晶層に液晶分子または液晶様分子で保護されたナノ粒子を分散添加することにより、電気光学応答に広範囲の周波数依存性を持たせることができ、印加電界の周波数を切り換えることにより、高速の電気光学応答が得られることを見出して本発明に到達した。

すなわち、本発明においては、1または複数のナノ粒子からなる核と、その周囲に設けられた液晶分子または液晶様分子からなる保護層とを有することを特徴とする液晶相溶性粒子を提供する。

上記液晶相溶性粒子においては、前記核の直径が、1nm～100nmであることが好ましく、また、前記核の直径に対して、前記液晶分子または液晶様分子の短軸幅が、前記直径と等しいかまたは小さいことが好ましい。

また、本発明は、前記ナノ粒子が金属からなる金属ナノ粒子であり、前記液晶分子または液晶様分子を含む溶液中で、複数の金属イオンを還元して前記金属ナノ粒子の周囲に、前記液晶分子または液晶様分子を結合させて粒子を形成することを特徴とする液晶相溶性粒子の製造方法を提供する。

この場合、前記金属ナノ粒子が、Ag、Pd、Au、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Co、Ni、SnおよびPbから選ばれる少なくとも1種の金属原子からなることが好ましい。さらに、前記金属イオンは、金属のハロゲン化物、酢酸金属塩、過ハロゲン酸金属塩、硫酸金属塩、硝酸金属塩、炭酸金属塩、蔞酸金属塩のうち少なくとも1つの金属塩を出発原料としていることが好ましい。

本発明は、また、一对の平行な基板と、これらの基板の対向する内側面にそれぞれ設けられた導電膜と、これら導電膜の対向する内側面にそれぞれプレティルト角を伴って設けられた液晶配向膜と、これら一对の液晶配向膜の間に形成された液晶層とを有し、前記液晶層には、上述した液晶相溶性粒子が溶解もしくは分散されていることを特徴とする液晶素子を提供する。

この際、前記導電膜には、液晶層の光透過率を変化させるため、周波数および電圧のうち少なくとも周波数を変調して電圧を印加する制御回路が設けられており、印加電圧を一定に保った状態で、印加電界の周波数を低周波から高周波に切り換えることにより電気光学応答がオンとなり、高周波から低周波に切り換えることにより電気光学応答がオフとなることが好ましい。

本発明の液晶素子は、液晶層に、ナノ粒子からなる核とその周囲に設けられた液晶分子または液晶様分子とから構成される液晶相溶性粒子が溶解もしくは分散されているので、印加電界の周波数を切り換えることにより、高速の電気光学応答のオン・オフを制御することができる。

上記液晶素子においては、電気光学応答のオン・オフに伴う応答の時定数が0.1ミリ秒～10ミリ秒の範囲であることが好ましく、また、電気光学応答の周波数変調範囲が20ヘルツ～100キロヘルツの範囲であることが好ましい。さらに、前記液晶相溶性粒子を構成するナノ粒子が、Ag、Pd、Au、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Co、Ni、SnおよびPbから選ばれる少なくとも1種の金属原子であることが好ましい。

本発明は、さらに、上記液晶素子を、アクティブマトリクス方式を用いて駆動することを特徴とする液晶素子の駆動方法を提供する。

本発明によれば、液晶素子の電気光学応答のオン・オフを印加電圧のみならずその周波数により制御することができる。また、ナノ粒子の種類、組み合わせおよび濃度を変えることにより、制御可能な周波数範囲を数ヘルツから数100キロヘルツの間で自由に選択することができる。

本発明の液晶素子は、印加電界の周波数を切り換えることにより従来と比べて10倍から100倍の高速スイッチングが可能である。このような本発明の液晶素子は、あらゆるタイプの動作モードに対応することができ、高速度応答を実現することができる。この高速応答の方式は、ネマティック液晶ディスプレイに適用できる。また、強誘電性液晶ディスプレイの場合も常誘電性と強誘電性との組み合わせで動作しているので、本方式を適用することにより高速度応答が実現できる。これらの液晶素子は、すべてアクティブマトリクス方式による駆動が可能である。

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

図 1 は、本発明の液晶素子の一例を示す概略断面図である。

図 2 は、本発明の液晶相溶性粒子の一例を示す概略模式図である。

図 3 は、本発明の実施例における印加実効値電圧に対する相対光透過率を示す図である。

図 4 は、本発明の実施例における電気光学応答波形を示す図である。

## DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

以下、本発明の液晶素子について詳細に説明する。

### [1] 液晶素子

本発明の液晶素子は、一对の平行な基板と、これらの基板の対向する内側面にそれぞれ設けられた導電膜と、これら導電膜の対向する内側面に、それぞれプレティルト角を伴って設けられた液晶配向膜と、これら一对の液晶配向膜の間に形成された液晶層とを有し、この液晶層には、ナノ粒子からなる核とその周囲に設けられた液晶分子または液晶様分子とから構成される液晶相溶性粒子が溶解もしくは分散され、このように作られた複合体（混合系）は、液晶層の光透過率を変化させるため、周波数および電圧のうち少なくとも周波数を変調して電圧を印加する制御回路が設けられている液晶素子であって、印加電圧を一定に保った状態で、印加電界の周波数を低周波から高周波に切り換えることにより光変調素子としての電気光学応答がオンとなり、高周波から低周波に切り換えることにより電気光学応答がオフとなることを特徴としている。そこにおいて電圧を変えることにより、電気光学応答を変えることもできる。

本発明においては、液晶層にナノ粒子が溶解もしくは分散されることにより液晶素子の電気光学応答に周波数依存性を持たせる際に、このナノ粒子を液晶分子または液晶様分子で保護することにより、液晶層におけるナノ粒子の分散を良好なものとし、制御可能な周波数範囲を数ヘルツから数十キロヘルツ以上の範囲で自由に選択することを可能とするものである。

このようにナノ粒子が液晶素子の電気光学応答に周波数依存性を付与できる理由を以下に説明する。

マトリックス液晶とナノ粒子の界面において、印加交流電界により振動電気双極子が形成される。このため、ナノ粒子による余分なデバイ形の誘電分散を生じる。そのとき、ナノ粒子による余分な誘電分散は  $\omega \tau = 1$  の近くの周波数領域で生じ、その緩和時間は、マトリックス液晶の誘電率を  $\epsilon_1$ 、導電率を  $\sigma_1$  とし、ナノ粒子の誘電率を  $\epsilon_2$ 、導電率を  $\sigma_2$  とすると、下記の式で与えられる。

$$\tau = \frac{2 \epsilon_1 + \epsilon_2}{2 \sigma_1 + \sigma_2}$$

この現象は不均一誘電体に関するMaxwell-Wagner効果として知られるものであるが、本発明においては、液晶層における余分な誘電分散の緩和時定数をナノ粒子の種類と濃度（単位体積当たりの粒子数）により制御するものであり、それにより液晶素子の電気光学応答に周波数依存性を持たせることができる。本発明においては、その際に、ナノ粒子を液晶分子または液晶様分子で保護することにより液晶層におけるナノ粒子の分散を良好なものとし、広範囲の周波数変調を可能とすることができる。その際、ナノ粒子ならば光照射により、光導電性のこのような周波数変調特性を変えることができる。

こうすることにより、印加電界の周波数により連続的に表示の明るさを変えることができる。また、駆動周波数を低周波から高周波に切り換えて液晶素子の電気光学応答をオンとし、高周波から低周波に切り換えてオフとすることができ、従来のものと比較して10倍から100倍の高速応答を実現することができる。

図1は、本発明の液晶素子の一例として、アクティブマトリクス方式により駆動する液晶素子の概略断面図を示したものである。一对の平行な基板1a、1bと、その内側面に透明導電膜3a、3bが設けられ、透明導電膜の対向する内側面に液晶配向膜4a、4bが設けられ、これら液晶配向膜4a、4bの間に液晶層2が配置されている。液晶層2には液晶相溶性粒子NPが分散されている。また、基板1aには薄膜トランジスタ（TFT）Q7と画素電極PX（透明導電膜3a）が配置されている。上方の基板1bには液晶層と接する側にはブラックストライプBSが配置されており、基板1bと液晶配向膜4bの間には透明導電膜3b、カラーフィルタ5が配置されている。また、両基板の外側には2枚の偏光板6a、6bが配置されている。以下、図1を参照しながら、本発明の液晶素子の各構成について具体的に説明する。

#### （1）液晶層

本発明に用いる液晶層2は、マトリクス液晶にナノ粒子からなる核とその周囲に設けられた液晶分子または液晶様分子とから構成される液晶相溶性粒子NPが溶解もしくは分散されて構成されている。マトリクス液晶とナノ粒子の周囲に設けられた液晶分子または液晶様分子の誘電体異方性は、正または負でもよいが、広範囲の周波数変調を可能とするため、相互に逆となることが好ましい。

マトリクス液晶としては、シアノビフェニル類、コレステリルエステル類、炭酸エステル類、フェニルエステル類、シッフ塩基類、ベンジジン類、アゾキシベンゼン類、キラル基を持つ強誘電性液晶、液晶高分子等を挙げることができる。

液晶相溶性粒子は、図2に示されるように、一または複数のナノ粒子からな

る核 1 1 とその周囲に設けられた保護液晶分子または液晶様分子 1 0 からなる保護層 1 2 とから構成されている。

ここで、ナノ粒子からなる核 1 1 の直径  $d$  は、 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  である。

保護液晶分子または液晶様分子 1 0 は、後述のように種々選択されるが、前記核 1 1 の直径に対して、液晶分子または液晶様分子 1 0 の短軸幅がこの直径に等しいかまたは小さくなるように設定されている。

ナノ粒子は、 $100 \text{ nm}$  より小さな粒径の微粒子であれば特に限定されるものではなく、金属ナノ粒子、半金属ナノ粒子、半導体ナノ粒子、無機物ナノ粒子または有機物ナノ粒子が挙げられる。これらのナノ粒子は、1 種類単独でも 2 種類以上を組み合わせ用いることもできる。半金属としては  $\text{Bi}$ 、 $\text{Te}$  等、半導体としては  $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、磁性粒子としては  $\text{FePt}$ 、 $\text{CoPt}$ 、 $\text{MPt}$ 、 $\text{MPd}$ 、無機物としては  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、有機物としては  $\text{C}^{60}$  系、カーボンナノチューブ等がある。これらの中でも、広い周波数変調範囲の電気光学応答を実現することができることから金属ナノ粒子を用いることが好ましく、より好ましくは、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}$  および  $\text{Pb}$  から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子が挙げられる。これらの金属原子の中でも、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pd}$  および  $\text{Cu}$  を 1 種単独または混合して用いるのが好ましく、特に  $\text{Ag}$  は周波数変調範囲が極めて広い点で好ましく、 $\text{Ag}$  と他の金属原子、例えば  $\text{Pd}$  等の種類の組み合わせや、濃度（単位体積当たりの粒子数）を変えることにより、用途に応じた周波数変調範囲を自由に選択することができる。

具体的には、保護液晶分子としてペンチルシアノビフェニル、金属ナノ粒子として  $\text{Ag}$ 、液晶分子と金属のモル比  $5 \sim 50$ 、添加濃度  $1 \text{ wt} \% \sim 3 \text{ wt} \%$  を選択する。

上記の場合、 $\text{Pd}$  等の金属イオンによって核 1 1 を構成しているが、金属イオンとするためには、上記金属のハロゲン化物、酢酸金属塩、過ハロゲン酸金属塩、硫酸金属塩、硝酸金属塩、炭酸金属塩、蔞酸金属塩等の各種酸の金属塩を出発原料として用いるのがよい。

金属以外の化合物半導体や無機物（酸化物）のナノ粒子の場合では、それらのバルク合成の反応をポリビニルピロリドンの存在下に行うことにより、合成する。

保護層 1 2 を構成する液晶分子または液晶様分子 1 0 は、例えば、4-シアノー-4'-n-ペンチルビフェニル、4-シアノー-4'-n-フェプチロキシビフェニル等のシアノビフェニル類；コレステリルアセテート、コレステリルベンゾエート等のコレステリルエステル類；4-カルボキシフェニルエチルカーボネート、4-カルボキシフェニル-n-ブチルカーボネート等の炭酸エス

テル類；安息香酸フェニルエステル、フタル酸ビフェニルエステル等のフェニルエステル類；ベンジリデン-2-ナフチルアミン、4'-n-ブトキシベンジリデン-4-アセチルアニリン等のシッフ塩基類；N, N'-ビスベンジリデンベンジジン、p-ジアニスアルベンジジン等のベンジジン類；4, 4'-アゾキシジアニソール、4, 4'-ジ-n-ブトキシアゾキシベンゼン等のアゾキシベンゼン類；ポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）等の液晶高分子；のうち少なくとも1種が用いられる。4-メルカプト-4'-n-ビフェニル、4-シアノ-4'-（ $\omega$ -メルカプトペンチル）ビフェニル等の液晶分子に構造の似た液晶様分子も用いることができる。

これらの液晶分子または液晶様分子の中でも、金属ナノ粒子を使用する場合には液晶分子または液晶様分子10は金属との相互作用が強いものが好ましく、例えば、シアノ基、チオール基、アミノ基、カルボキシ基等を有する芳香族または脂肪族の液晶分子または液晶様分子が挙げられる。

液晶相溶性粒子は、液晶分子または液晶様分子10を含む溶液中で複数の金属イオンを還元して、核11の周囲に、液晶分子または液晶様分子を結合させることにより形成される。

液晶分子または液晶様分子10の使用量は、核11を構成する金属1モルに対し、1モル以上存在すればよく、好ましくは1～50モルである。なお、液晶分子または液晶様分子10が高分子の場合は、そのモノマー単位当たりのモル数に換算して使用量を決定する。

金属イオン含有液を形成するための溶媒としては、水、アルコール類、エチレングリコール類、エーテル類が挙げられる。

上記液晶相溶性粒子の液晶層における含有量は、用途に応じて適宜選択すればよいが、マトリックス液晶に対して、10wt%以下、好ましくは5wt%以下、より好ましくは1wt%以下である。

## （2）基板

基板1a、1bは、少なくとも一方が透明であることが好ましく、厚さ1mm程度のガラスまたは透光性樹脂から構成される。

## （3）導電膜

導電膜は、透明すなわち可視光の透過率が高く、電気伝導度が大きいものが好ましい。具体的には、ITO、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnOなどの材料が用いられ、スパッタリング法などにより成膜されて形成される。

導電膜は液晶素子の電極として機能するものであるが、本発明の液晶素子をアクティブマトリクス方式により駆動させる場合には、下方の基板の内側面に設けられた導電膜は、薄膜トランジスタ（TFT）などのスイッチング素子の二次元アレイと、画素電極とする。

さらに、上方の基板 1 b の液晶層と接する側に配置されたブラックストライプは、外部光線を吸収してスクリーンからの反射光を少なくし（外光の影響を低減）、背面からの光はレンチキュラーレンズにより、効率良くスクリーン前面に透過させるものである。ブラックストライプは、例えば樹脂ブラックや比較的反射率の低いクロム等の金属などからなり、カラーフィルタ 5 の R、G、B の各色素層の間（境界）を区画するように設けられている。

#### （４）液晶配向膜

液晶配向膜は、液晶素子の動作モードによりプレティルト角を伴った水平配向または垂直配向を与えるように処理されており、２枚の基板のうち少なくとも一方の基板に設けられていればよい。液晶配向膜は、例えばポリイミド等を塗布焼成するなど通常公知の方法により形成される。

#### （５）偏光板、カラーフィルタ等

基板の両側には偏光板 6 a、6 b が設けられているが、反射型で用いるときは下側の基板 1 a の上に光反射板を配し、偏光板は一枚でよい。

また、基板 1 b と導電膜 3 b の間には、R、G、B（Red・Green・Blue）のカラーを表示するためのカラーフィルタ 5 が設けられている。

本発明に用いる制御回路は、周波数および電圧のうち少なくとも周波数を変調して電圧を印加することができるものである。

液晶配向膜 4 a、4 b の間のセルギャップは 5  $\mu$ m 程度である。なお、図 1 においては、セルギャップを形成するスペーサおよび各セル毎に液晶を封止する封止剤は図示省略されている。

#### 〔２〕液晶素子の特性

本発明の液晶素子は、上記構成を有することにより、印加電圧を一定に保った状態で、印加電界の周波数を低周波から高周波に切り換えることにより電気光学応答がオンとなり、高周波から低周波に切り換えることにより電気光学応答がオフとなる。

このように電気光学応答のオン・オフを制御できるのは、制御回路から導電膜および画素電極間に所定の電圧を印加することにより液晶層に含まれる液晶相溶性粒子の液晶分子の配向方向が変化し、そのときの印加電界の周波数に応じて配向角度が調整されることによる。マトリックス液晶の液晶分子も液晶相溶性粒子の液晶様分子と直交する方向に配向され、液晶層を透過する光の散乱が変化する。こうして、本発明の液晶素子における光透過率は印加電界の周波数に対応して変調される。

本発明においては、電気光学応答のオン・オフに伴う応答の時定数は、0.02 ミリ秒～10 ミリ秒、好ましくは 0.1 ミリ秒～5 ミリ秒、より好ましくは 0.1 ミリ秒～1 ミリ秒の範囲が可能であり、液晶相溶性粒子に用いるナノ



粒子の種類や組み合わせ、および2種類以上のナノ粒子を用いる場合にはその濃度を調整することにより、用途に応じた電気光学応答時定数を得ることができる。

また、本発明においては、電気光学応答の周波数変調範囲は、20ヘルツ～100キロヘルツ、好ましくは20ヘルツ～50キロヘルツ、より好ましくは20ヘルツ～10キロヘルツの範囲が可能であり、液晶相溶性粒子に用いるナノ粒子の種類や組み合わせ、および2種類以上のナノ粒子を用いる場合にはその濃度を調整することにより、用途に応じた周波数変調を得ることができる。

本発明の液晶素子は、このように周波数変調を広い範囲で設定できることにより、印加電圧の値を適宜選択すれば電気光学応答のコントラスト比を連続的に変えることもできるので中間調の電気光学応答を得ることもできる。その際、周波数変調独自または電圧振幅変調との組合せで、中間調表示の実現は、周波数変調の範囲が広がったため、その選択の自由度が増してきたので可能となった。

なお、本発明の液晶素子の動作モードは特に限定されず、ねじれたネマティック（TN）LCD、STN-LCD、VAN-LCDなどのネマティック液晶を用いた動作モード、FLCDなどのカイラルスメクティック液晶などの強誘電性液晶を用いた動作モードにおいて、マトリクス液晶の誘電率またはその異方性が印加電圧の周波数に依存する系であれば、印加電圧の周波数の切り換えによって応答速度の改善を行うことができる。

### 〔3〕液晶素子の駆動方法

次に、本発明の液晶素子を、アクティブマトリクス方式を用いて駆動する方法について説明する。

アクティブマトリクス方式により駆動する液晶素子としては、上記液晶素子のうち下方の基板に薄膜トランジスタ（TFT）Q7と画素電極PX（透明導電膜3a）が配置されたものを用いる。

アクティブマトリクス方式においては、このように画素毎に設けられた複数のドレイン電極とゲート電極、および液晶層の対向側にある導電膜のそれぞれに対し、所定の電圧を印加して液晶素子を駆動させる。

例えば、X-Yマトリクス表示の $X_i$ 電極にゲート信号、 $Y_j$ 電極に信号電圧を加える。このとき信号電圧 $v_{ij}(t_i, \Delta t, f_j^k)$ を加える。本発明においては、このときに周波数 $f_j^k$ を $f_j^1 \leftrightarrow f_j^2$ と切り換えることにより液晶素子の電気光学応答のオン・オフを実現することができる。

また、その際に信号電圧 $v_{ij}(t_i, \Delta t, f_j^k)$ の振幅を変えることにより中間調の電気光学応答を得ることができる。ここで信号電圧は、時間 $t_i + \Delta t$ の間、振幅 $v_{ij}$ でその周波数 $f_j^k$ である。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

#### EXAMPLE

以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

##### (実施例 1)

ネマティック液晶を用いた LCDs として、TN-LCD、ECB (TB)-LCD、GH-LCD により、本発明の効果を確認した。以下、TN-LCD を採用した例を示す。

マトリクス液晶としてペンチルシアノビフェニル (以下、「5CB」と称する場合がある。) を用い、液晶の厚さ  $5\mu\text{m}$ 、ナノ粒子として銀 (Ag)、ナノ粒子を保護する液晶として 5CB を用いて液晶素子を作製した。

下記の方法により、印加実効値電圧に対する光相対透過率および電気光学応答波形を測定した。結果を図 3 および図 4 に示す。

##### [1] 印加実効値電圧に対する光相対透過率

Ag ナノ粒子が 1 wt % のときの周波数をパラメータとして印加実効値電圧に対する光相対透過率を測定した。

##### [2] 電気光学応答波形

実効値印加電圧 4 V のとき、周波数  $f_1 = 10$  ヘルツ、 $f_2 = 12$  キロヘルツとして、 $f_1 \rightarrow f_2$  (立上り、明  $\rightarrow$  暗)、 $f_2 \rightarrow f_1$  (立下り、暗  $\rightarrow$  明) の電気光学応答波形を示す。立上りは 2.6 ミリ秒、立下りは 9.2 ミリ秒の応答時間である。

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. 1または複数のナノ粒子からなる核と、その周囲に設けられた液晶分子または液晶様分子からなる保護層とを有することを特徴とする液晶相溶性粒子。

2. 前記核の直径が、1 nm～100 nmであることを特徴とするクレーム1に記載の液晶相溶性粒子。

3. 前記核の直径に対して、前記液晶分子または液晶様分子の短軸幅が、前記直径と等しいかまたは小さいことを特徴とするクレーム1に記載の液晶相溶性粒子。

4. 前記ナノ粒子が金属からなる金属ナノ粒子であり、前記液晶分子または液晶様分子を含む溶液中で、複数の金属イオンを還元して前記金属ナノ粒子の周囲に、前記液晶分子または液晶様分子を結合させて粒子を形成することを特徴とする液晶相溶性粒子の製造方法。

5. 前記金属ナノ粒子が、Ag、Pd、Au、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Co、Ni、SnおよびPbから選ばれる少なくとも1種の金属原子からなることを特徴とするクレーム4に記載の液晶相溶性粒子の製造方法。

6. 前記金属イオンは、金属のハロゲン化物、酢酸金属塩、過ハロゲン酸金属塩、硫酸金属塩、硝酸金属塩、炭酸金属塩、蔞酸金属塩のうち少なくとも1つの金属塩を出発原料としていることを特徴とするクレーム4に記載の液晶相溶性粒子の製造方法。

7. 一对の平行な基板と、これらの基板の対向する内側面にそれぞれ設けられた導電膜と、これら導電膜の対向する内側面にそれぞれプレティルト角を伴って設けられた液晶配向膜と、これら一对の液晶配向膜の間に形成された液晶層とを有し、前記液晶層には、請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載の液晶相溶性粒子が溶解もしくは分散されていることを特徴とする液晶素子。

8. 前記導電膜には、液晶層の光透過率を変化させるため、周波数および電圧のうち少なくとも周波数を変調して電圧を印加する制御回路が設けられ

ており、印加電圧を一定に保った状態で、印加電界の周波数を低周波から高周波に切り換えることにより電気光学応答がオンとなり、高周波から低周波に切り換えることにより電気光学応答がオフとなることを特徴とするクレーム7に記載の液晶素子。

9. 電気光学応答のオン－オフに伴う応答の時定数が0.1ミリ秒～10ミリ秒の範囲であることを特徴とするクレーム8に記載の液晶素子。

10. 電気光学応答の周波数変調範囲が20ヘルツ～100キロヘルツの範囲であることを特徴とするクレーム8に記載の液晶素子。

11. 前記液晶相溶性粒子を構成するナノ粒子が、Ag、Pd、Au、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Co、Ni、SnおよびPbから選ばれる少なくとも1種の金属原子であることを特徴とするクレーム8に記載の液晶素子。

12. クレーム8に記載の液晶素子を、アクティブマトリクス方式を用いて駆動することを特徴とする液晶素子の駆動方法。

**ABSTRACT OF THE DISCLOSURE**

本発明は、印加電界の周波数を切り換えることにより、高速の電気光学応答のオン・オフを制御することを可能にし、さらには周波数変調範囲を数ヘルツから数十キロヘルツ以上まで自由に変えることのできる周波数変調方式の液晶素子を提供することを主目的とする。本発明は、一対の平行な基板と、これらの基板の対向する内側面にそれぞれ設けられた導電膜と、これら導電膜の対向する内側面にそれぞれプレティルト角を伴って設けられた液晶配向膜と、これら一対の液晶配向膜の間に形成された液晶層とを有し、この液晶層には、ナノ粒子からなる核とその周囲に設けられた液晶分子または液晶様分子とから構成される液晶相溶性粒子が溶解もしくは分散され、前記導電膜には、液晶層の光透過率を変化させるため、周波数および電圧のうち少なくとも周波数を変調して電圧を印加する制御回路が設けられている液晶素子であって、印加電圧を一定に保った状態で、印加電界の周波数を低周波から高周波に切り換えることにより電気光学応答がオンとなり、高周波から低周波に切り換えることにより電気光学応答がオフとなり、その際、数ミリ秒またはそれ以下の時定数を持つ高速応答であることを特徴とする液晶素子を提供することにより上記目的を達成するものである。